

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT

AN 1993-365378 [46] WPIDS

DNC C1993-162070

TI Polyolefin resin compsn. with little moulding contraction - consists of crystalline polyolefin and amorphous polyvinyl cyclohexane type resin.

DC A18

PA (MITU) MITSUBISHI KASEI CORP

CYC 1

PI JP 05271482 A 19931019 (199346)* 6p <--

ADT JP 05271482 A JP 1992-74190 19920330

PRAI JP 1992-74190 19920330

AN 1993-365378 [46] WPIDS

AB JP 05271482 A UPAB: 19940103

The compsn. consists of (A) crystalline polyolefin and (B) amorphous polyvinyl cyclohexane type resin with compsn. ratio (A)/(B) of 95/5-5/95 (by wt.).

Amorphous polyvinyl cyclohexane type resin (B) is obtd. by hydrogenating the nucleus of styrene type polymer. The styrene type polymer is a block copolymer consisting of a polymerising reagent with vinyl aromatic hydrocarbon as main body and a polymerising segment with conjugated diene as main body. (A) is e.g. polyethylene, ethylene-butene-1 copolymer, ethylene-3-methyl-butene-1 copolymer, ethylene-4-methylpentene-1 copolymer, ethylene hexene-1 copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene-acrylic acid copolymer, polypropylene, propylene-ethylene copolymer, propylene-butene-1 copolymer, polybutene-1, etc. (B) is obtd. by hydrogenating nucleus of styrene type polymer with wt. average mol. wt. of 50,000-400,000.

ADVANTAGE - The polyolefin resin compsn. has good heat resistance, stiffness and hardness and small moulding contraction.

Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-271482

(43)公開日 平成 5 年(1993)10月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/00	L C H	7107-4 J		
25/04	L D S	9166-4 J		
	L D X	9166-4 J		
53/02	L L Y	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-74190

(22)出願日 平成 4 年(1992) 3 月30日

(71)出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

(72)発明者 田中 栄司

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 加藤 聡

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 井上 忠

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 一 (外 1 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】結晶性ポリオレフィン [A] (ポリプロピレン) と非晶性のポリビニルシクロヘキサン系樹脂 [B] とからなり、かつ [A] と [B] との組成比が [A] / [B] = 9 5 / 5 ~ 5 / 9 5 (重量比) であることを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。

【効果】本発明によれば、高い耐熱性、剛性、及び硬度を有し、かつ成形収縮率が低い樹脂組成物が得られる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性ポリオレフィン〔A〕と非晶性のポリビニルシクロヘキサン系樹脂〔B〕とからなり、かつ〔A〕と〔B〕との組成比が〔A〕／〔B〕＝95／5～5／95（重量比）であることを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項2】 非晶性のポリビニルシクロヘキサン系樹脂〔B〕がスチレン系重合体を核水添して得られるものであることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項3】 スチレン系重合体がビニル芳香族炭化水素を主体とする重合セグメントと共役ジエンを主体とする重合セグメントとから成るブロック共重合体であるか、或は、該ブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体とからなる重合体組成物であることを特徴とする請求項2記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1～3記載のポリオレフィン樹脂組成物からなる射出成型品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、結晶性のポリオレフィン樹脂と非晶性のポリビニルシクロヘキサン系樹脂とからなるポリオレフィン樹脂組成物に関する。詳しくは、本発明は、耐熱性、剛性、硬度に優れ、かつ成形収縮率の小さいポリオレフィン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリ3-メチルブテン-1等結晶性のポリオレフィン樹脂は、耐薬品性、電気絶縁性、耐候性、軽量性に優れており、吸水率も低いと、広汎な用途に使用されている。しかし、成形収縮率が大きく、ガラス転位温度が比較的低いため、高荷重下での熱変形温度が低いという欠点がある。また、用途によっては剛性、硬度が充分でなく、その改良要求もある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題の解決のため、結晶性ポリオレフィン樹脂の優れた特性を維持したまま、耐熱性、剛性、硬度に優れ、かつ成形収縮率の小さいポリオレフィン樹脂組成物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、結晶性ポリオレフィン樹脂と、非晶性のポリビニルシクロヘキサン系樹脂を含む樹脂組成物が耐熱性、剛性、硬度、耐薬品性に優れ、かつ成形収縮率が低いといった特性を有することを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、結晶性ポリオレフィン〔A〕と非晶性のポリビニルシクロ

2

ヘキサン系樹脂〔B〕とからなり、かつ〔A〕と〔B〕との組成比が〔A〕／〔B〕＝95／5～5／95（重量比）であることを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物、に存する。

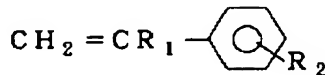
【0005】ビニルシクロヘキサン系樹脂を結晶性のポリオレフィンに配合した組成物に関しては、古くは、特公昭45-32430に融点が342℃の結晶性ビニルシクロヘキサン重合体を10重量%、プロピレン重合体に配合した組成物がある。また、最近では、特開昭60-139731等にアイソタクチックなビニルシクロヘキサン重合体を0.05～10.000wtppm配合したプロピレン重合体に関する記載がある。

【0006】更に、特開平1-131263には、シジオタクチックポリスチレンの水素化物を0.0001～10重量%配合したプロピレン重合体組成物が記載されている。しかしながら本発明は、これら先行技術と以下の点で異なる。即ち、本発明は、ビニルシクロヘキサン系樹脂として成型収縮率が小さく、剛性、硬度、高温強度等が高い非晶性重合体を配合することにより、結晶性ポリオレフィンの成型収縮率、剛性、硬度、高温での強度等の改良を図るものであるのに対し、先行技術は、結晶性のビニルシクロヘキサン重合体を配合してプロピレン重合体の結晶化核剤として作用させる事により、プロピレン重合体自身の結晶化度を向上させるものである。その結果、剛性、硬度、高温での強度が向上するという点では、類似の効果が得られるという面もあるが、本発明は、成型収縮率の改良が顕著であるという点で先行技術と大幅に異なる。（先行技術では、むしろ結晶化度が高くなる事に伴い、成形収縮率が増大する。）

【0007】またその使用量についても、先行技術が核剤としての使用を考えているので、実質的には0.1wt%程度までであるのに対し、本発明では、アロイ材料的な使用を考えているため、実質的にはビニルシクロヘキサン系重合体を5重量%以上、使用した時に効果が大きとなる。また、特開昭63-120751には、下記一般式

【0008】

【化1】



【0009】（式中、R₁は水素原子又はアルキル基を、R₂は水素原子、アルキル基、アリール基又はハロゲン原子表す。）で表わされるスチレン誘導体のラジカル重合体又はアニオン重合体を水素添加した重合体（A）を0.05～10.000wtppm含有する事を特徴とするポリプロピレン組成物に関する記載がある。同公報における重合体は、本発明と同じく非晶性のポリビニルシクロヘキサン系樹脂と定義されるものであるが、同公報におけるビニルシクロヘキサン系樹脂の使

(3)

3

用は、上述の結晶性ビニルシクロヘキサン系樹脂を用いた場合と同様、結晶性ポリプロピレン重合体の核剤としての使用を意図したものであり、その使用量は高々10,000wtppm、実質的には5,000wtppm未満と少ない。その結果、本発明に見られる様な剛性や成型収縮率の顕著な改良が認められず、本発明とは本質的に異なるものである。

【0010】次に本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物について具体的に説明する。本発明の結晶性のポリオレフィン樹脂[A]は、少なくとも一般式



(式中、RはHまたは炭素数1～30のアルキル基である。)で表される α -オレフィンを1成分とする重合体であって、結晶性を有するものであり、具体的にはポリエチレン、エチレン・ブテン-1共重合体、エチレン・3-メチルブテン-1共重合体、エチレン・4-メチルペンテン-1共重合体、エチレン・ヘキセン-1共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体およびその金属塩、ポリプロピレン、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、ポリブテン-1、ブテン-1・エチレン共重合体、ブテン-1・プロピレン共重合体、ブテン-1・4-メチルペンテン-1共重合体、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリ3-メチルブテン-1などが挙げられ、また、これらの重合体を混合して用いても良い。特に好ましいのは、ポリプロピレン及びプロピレンと他のオレフィンの重合体等のプロピレンを主体とする重合体である。

【0011】上記結晶性ポリオレフィン樹脂[A]の示差走査型熱量計法によって測定した結晶化度は、10%以上であることが望ましい。また該結晶性ポリオレフィン樹脂[A]の135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.1～5dl/gの範囲である。また該結晶性ポリオレフィン樹脂[A]の熱変形温度(18.6KG荷重)は、40℃以上、好ましくは50～150℃である。

【0012】本発明で用いられる非晶性のポリビニルシクロヘキサン系樹脂[B]は、重量平均分子量50,000～400,000である後述のスチレン系重合体を核水添して得られる。該スチレン系重合体の分子量が低すぎると、機械的強度が低下する。このスチレン系重合体としては、好ましくは、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体セグメント(以下、「Aセグメント」と略称する。)と、少なくとも1種以上の共役ジエンを主体とする重合体セグメント(以下、「Bセグメント」と略称する。)とから成り、Aセグメントの含有量が20重量%以上95重量%未満のビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体(以下、単にブロック共重合体ということがある。)、或いはこの両者の配合物が用いられる。

【0013】衝撃強度が要求される用途には、[B]成

4

分として該ブロック共重合体の水素化物を用いるか、或いはこのものとビニル芳香族炭化水素重合体水素化物との配合物を用いる事が好ましい。上述のビニル芳香族炭化水素重合体またはブロック共重合体に用いられるビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン等を挙げることができ、特に代表的なものとしてスチレンが挙げられる。ビニル芳香族炭化水素重合体としては、これらのビニル芳香族炭化水素1種よりなる単独重合体或いは2種以上の共重合体

10 が挙げられる。

【0014】ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体としては、上記ビニル芳香族炭化水素単独または、これと共重合可能な単量体との共重合体等が挙げられ、ビニル芳香族炭化水素の特性が失なわれない範囲で共重合して得られる共重合体を用いるのが好ましい。この様な他の単量体としては、メトキシスチレン、t-ブトキシスチレン等のアルコキシスチレン、メチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、エチルアクリレート等のメタクリル酸エステル、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド等があげられる。

20

【0015】またブロック共重合体中の共役ジエンとしては1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられ、特に、1,3-ブタジエン、イソプレンが一般的である。Aセグメント及びBセグメントからなるブロック共重合体は、いわゆるリビングアニオン重合と称せられる公知の方法、例えば有機リチウム化合物を開始剤とし、ヘキサン、ヘプタンの様な炭化水素溶媒中で重合する方法等により容易に得ることができる。ポリビニルシクロヘキサン系樹脂として、ブロック共重合体のみを用いる場合、ブロック共重合体中のAセグメントの含有量は80重量%以上、95重量%未満が好ましい。Aセグメントの含有量が80重量%未満の場合には、水素付加後に得られる樹脂の耐熱性が低下する。

30

【0016】また、ポリビニルシクロヘキサン系樹脂として、ビニル芳香族炭化水素重合体水素化物とブロック共重合体水素化物とを配合して用いる場合、共役ジエン成分を水素化して得られる成分の全配合物中の含有量を20重量%以下とするのが好ましい。尚、ポリビニルシクロヘキサン系樹脂として上記配合物を用いる場合は、未水添のビニル芳香族炭化水素共重合体とブロック共重合体とを配合した後、水素化して用いることもできる。

【0017】ポリビニルシクロヘキサン系樹脂は、このようなスチレン系重合体を芳香族水素化能を有する水素化触媒の存在下で、核水添して得ることができる。ここで使用される水素化触媒としては、例えばニッケル、コバルト、ルテニウム、ロジウム、白金、パラジウム等の金属またはその酸化物、塩、錯体及びこれらを活性炭、

50

(4)

5

ケイソウ土、アルミナ、 SiO_2 等の担体に担持したものの等が挙げられる。これらの中でも特にラネーニッケル、安定化ニッケル及びルテニウム、パラジウムのカーボン又は SiO_2 担持触媒が、反応性や後処理の面から好ましい。ビニル芳香族ブロック共重合体の水素化においては、共役ジエン重合体セグメント中の二重結合は実質的に100%水素化される。

【0018】核水添反応は、50~250 kg/cm²の圧力、100~200℃の温度下にて、溶媒としてシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-オクタン、デカリン、テトラリン、ナフサ等の飽和炭化水素系溶媒或いは、THF等のエーテル系溶媒を用いて行なうのが好ましい。同条件においては、ビニル芳香族ブロック共重合体の水素化を行う場合、共役ジエン重合体セグメント中の二重結合は、実質的に全て速やかに水素化される。

【0019】核水添反応による芳香族の核水添率は50%以上が好ましい。核水添率が低すぎると、得られる樹脂の耐熱性の低下等の問題があり好ましくない。なお、本発明において、ポリビニルシクロヘキサン系樹脂

〔B〕の耐熱性としては、18.6 kg 荷重の熱変形温度で100℃以上であることが好ましい。本発明で得られるポリビニルシクロヘキサン系重合体は非晶性である。すなわち、示差走査型熱量計(DSC)で測定した場合、実質的に結晶融解ピークを示さない。

【0020】本発明において、以上の様にして得られる重量平均分子量50,000~400,000のポリビニルシクロヘキサン系樹脂(配合物)を結晶性ポリオレフィンに配合し樹脂組成物を構成する。配合の組成比は〔A〕結晶性ポリオレフィン〔A〕とポリビニルシクロヘキサン系樹脂〔B〕との組成比が〔A〕/〔B〕(重量比)で95/5~5/95、より好ましくは51/49~95/5、特に好ましくは51/49~90/10とすると、耐熱性、剛性、硬度、成形収縮率等の物性において、より一層優れた樹脂組成物が得られる。

【0021】本発明の樹脂組成物は、上記〔A〕および〔B〕成分の他に本発明の目的を損なわない範囲で、先に上げたポリビニルシクロヘキサン系樹脂の原料として上げられた、ビニル芳香族炭化水素重合体、ビニル芳香族炭化水素重合体セグメントと共役ジエン重合体セグメントからなるブロック共重合体の、共役ジエン重合体セグメントを水素化して得られる重合体、或いは、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等の非晶性重合体を配合する事が出来る。又熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、滑剤、流動性改良剤、顔料、などを配合することができる。たとえば、テトラキス〔メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、 β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オキザミド

6

ビス〔エチル-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンなどのフェノール系酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩、ジラウリルチオプロピオネート、ジステアリルチオプロピオネート等の硫黄系酸化防止剤、トリフェニルフォスファイト等のリン系酸化防止剤が挙げられる。

【0022】更に本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、ポリアミド繊維等の充填剤を配合してもよい。

【0023】本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物の製法としては、公知の方法が適用でき、結晶性ポリオレフィン樹脂〔A〕、ポリビニルシクロヘキサン系樹脂〔B〕、および他の添加剤等を押出機、バンバリミキサー等で機械的にブレンドする方法、あるいは各成分をヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素溶媒に溶解し、溶媒を除去する方法、等をあげることができる。本発明になるポリオレフィン樹脂組成物は、種々公知の方法で成型できるが、特に射出成形法に適用した場合成形収縮率が小さいという効果が顕著に発現する。

【0024】本発明になるポリオレフィン樹脂組成物は、結晶性ポリオレフィン樹脂〔A〕に、熱変形温度、硬度が高く、成形収縮率が小さいポリビニルシクロヘキサン系樹脂〔B〕を配合するため、結晶性ポリオレフィン樹脂の諸特性を維持したまま、耐熱性、剛性、硬度に優れ、かつ成形収縮率の小さいポリオレフィン樹脂組成物が得られる。以上の特性から本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、結晶性ポリオレフィン樹脂の従来用途のほかに、耐熱性、耐傷性、寸法安定性などが要求される分野に広く使用することができる。

【0025】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、本発明における各種物性値の測定方法および評価方法を次に示す。

(1) メルトフローインデックス(MFR)

ASTM D1238に準じ所定の温度、荷重2.16 kgで測定した。

(2) 試験片の作成

日本製鋼所(株)製射出成形機J-28SAおよび所定の試験片用金型を用い、以下の成形条件で成形した。試験片は成形後室温で48時間放置後測定に供した。

(5)

7

成形条件：シリンダ温度260℃、金型温度60℃、射出圧力一次/二次=15/12 (kg/cm²)、射出速度最大、スクリュウ回転数120rpm、サイクル〔(射出+保圧)/冷却〕=5/30sec

(3) 曲げ試験

試験片形状：60×10×2.5mm、スパン間距離40mm

試験速度：1mm/min

試験温度：23℃

【0026】(4) 熱変形温度(HDT)

ASTM D648に準じて行った。

試験片形状：5×1/4×1/2¹インチ

荷重：264psi

(5) 鉛筆硬度

JIS K 5400に準じて23℃で測定した。

(6) Izod衝撃強度

ASTM D256に従って測定した。

(7) 成形収縮率

ASTM D955に準じ2mm厚、8cm角平板について測定した。

【0027】実施例-1

〔A〕成分として結晶性ポリプロピレン(三菱化成(株)製4700JP;結晶化度61%、MFR(236℃)15/10min)のペレット3.5kg、
〔B〕成分としてスチレン単独重合体(三菱モンサント化成社製YG-66、重量平均分子量20万)を核水素化して得られたポリビニルシクロヘキサン樹脂(核水添率100%、重量平均分子量18万)のペレット1.5kgを充分混合した後、二軸押出機(池貝鉄工(株)製、PCM36)によりシリンダ温度260℃で熔融ブレンドし、ペレタイザーにてペレット化した。得られたペレットを用いて前記の方法により試験片を作成し、物性を評価した。尚、該ポリビニルシクロヘキサン樹脂をDSCで測定したところ、結晶融解ピークは認められなかった。各種物性の測定結果を表1に示す。

【0028】実施例-2

実施例-1において〔B〕成分として、アニオン重合法により得られたスチレン-ブタジエンブロック共重合体

8

(重量平均分子量12.0万、ブタジエン含有量15重量%)の核水素化ブロック共重合体(重量平均分子量11.4万、核水添率100%)を加えた以外は、実施例1と同様の操作を行った。尚、該ブロック共重合体をDSCで測定したところ、結晶融解ピークは認められなかった。各種物性の測定結果を表1に示す。

【0029】実施例-3

実施例-1において、核水添率を85%とする以外は実施例-1と同様に操作し、樹脂組成物を得た。結果を表1に示す。

実施例-4

実施例-3において、〔A〕成分と〔B〕成分の比を、8:2とする以外は実施例-3と同様に操作し、樹脂組成物を得た。結果を表1に示す。

実施例-5

実施例-1において〔A〕成分として、4-メチルペンテン-1重合体(三井石油科学社製、RT-18、結晶化度40%、MFR(250℃、5kg荷重)=26g/10min)を用い、混練温度、成形温度を290℃とする以外は実施例-1と同様に操作し、樹脂組成物を得た。結果を表1に示す。

【0030】比較例-1

実施例1で用いたポリプロピレン(4700T)の物性を表-1に示す。

比較例-2

実施例5で用いた4-メチルペンテン-1重合体(RT-18)の物性を表-1に示す。

比較例-3

実施例-1で、結晶性ポリプロピレンの量を5.0kg、ポリビニルシクロヘキサン樹脂の量を5gとし、ポリビニルシクロヘキサンもポリプロピレンも粉末状でブレンドした以外は実施例-1と同様にペレット化及び成型を行なった。ポリビニルシクロヘキサン樹脂の含有量は1000ppmであった。結果を表1に示す。表-1によれば、剛性、耐熱性の改良結果はわずかであり、成形収縮率はむしろ増加した。

【0031】

【表1】

(6)

9

10

表 - 1

	曲げ強度 (kg/cm ²)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	H D T (°C)	lgod衝撃強度 (kg·cm/cm)	成型収縮率 (%) (MD/TD)	鉛筆硬度
実施例 1	510	17,500	104	2	0.96/1.10	B
実施例 2	503	15,100	95	3	0.98/1.15	3B
実施例 3	520	17,700	94	2	0.95/1.10	B
実施例 4	480	16,000	79	2	1.23/1.13	B
実施例 5	500	17,000	112	2	1.61/1.30	2B
比較例 1	415	14,200	63	3	1.39/1.61	3B
比較例 2	360	13,000	90	3	2.60/1.91	3B
比較例 3	480	14,800	72	3	1.45/1.68	2B

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、剛性、硬度に

優れ、かつ成形収縮率の小さいポリオレフィン樹脂組成物が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 川井 道生

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内